

# 家電プラスチックリサイクルでの材料センシング技術

上原 康\* 梅村園子\*  
中 慈朗\* 衣川 勝\*  
平野則子\*

## Material Sensing Technologies in Post-Consumer Electronics Recycling Process

Yasushi Uehara, Jiro Naka, Noriko Hirano, Sonoko Umemura, Masaru Kinugawa

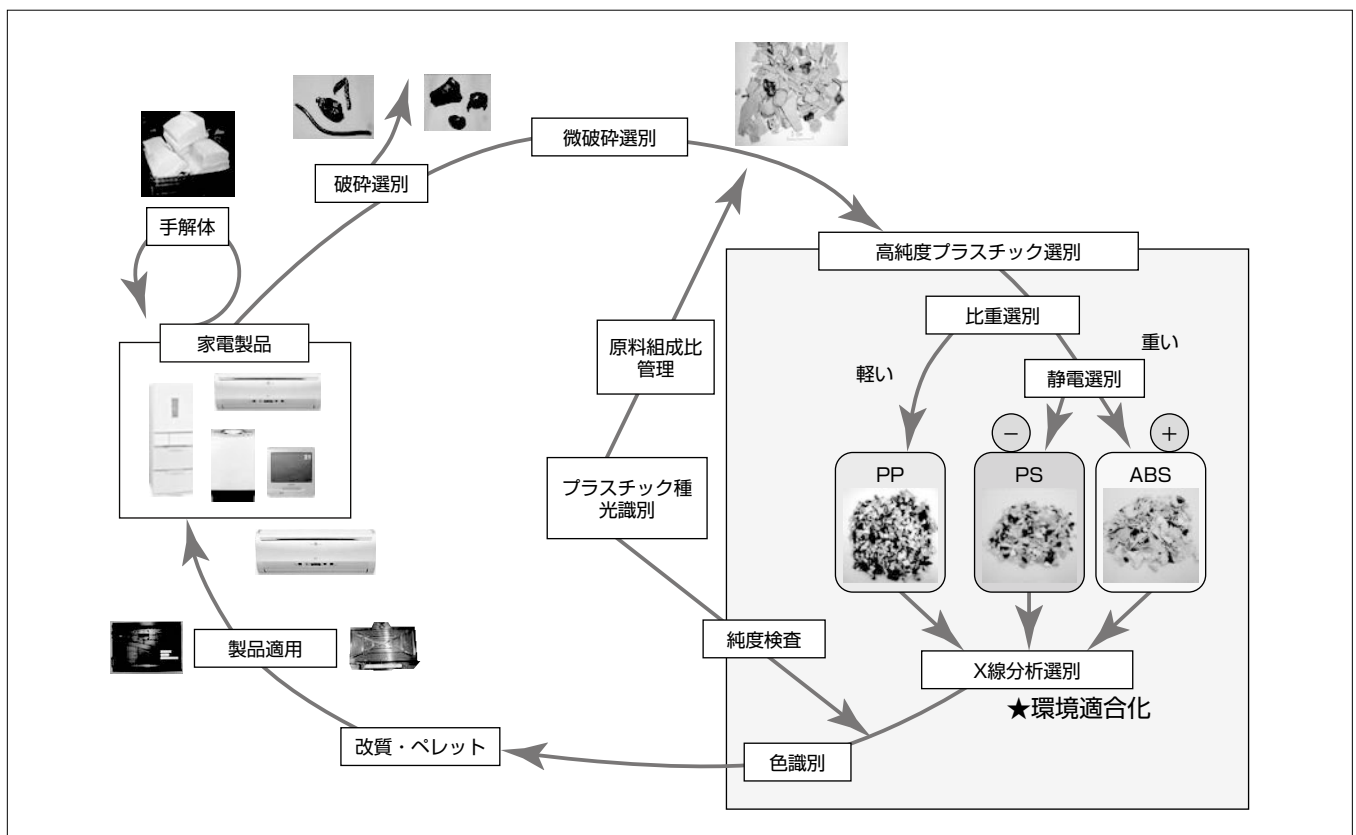
### 要 旨

家電リサイクル工程で発生する混合破碎プラスチックの高品質分別回収工程で、X線を応用した高濃度臭素含有樹脂の高速選別除去による環境適合(RoHS適合)を実現している。臭素そのものをセンシングするのではなく、臭素難燃剤を多く含むプラスチックフレークが、含まないフレークに比べてX線を吸収しやすいことに着目してフレーク透視画の濃淡から臭素含有の有無を判定する手法を確立した。照射X線と透過X線検出条件の最適化及び臭素含有フレークの除去用エア噴射の高精度制御によって、720kg/hrの処理量で回収品の臭素濃度300ppm未満、回収率90%以上を達成した。

また、分別回収されるプラスチックフレークの純度は、抜取りで手作業によって検査が行われているが、これを自

動化する装置を開発した。フレークの色や添加物の影響を受けにくい中赤外光をセンシングプローブとして自動搬送されるフレークに照射し、反射光に含まれる樹脂種固有の情報を瞬時に識別して樹脂種ごとに分類する。PP(ポリプロピレン)、PS(ポリスチレン)、ABS(アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン)樹脂を、約1秒でそれぞれ99%以上の精度での識別が可能で、純度検査自動化の目途(めど)を得た。

今後、プラスチックリサイクルに限らず、様々な工程を流動するものの材質や組成をリアルタイムで計測するニーズに対応するため、分析技術をベースに据えた技術開発を推進する。



### 自己循環プラスチックリサイクル

使用済み家電製品の機械破碎選別で得られた混合微破碎プラスチックは、比重選別及び静電選別によって、単一種の樹脂(PP、PS、ABS)に選別分離する。これに、中赤外分光を応用した樹脂識別技術を応用することで、大量選別条件の最適化や純度検査の自動化が可能になり、効率と品質の向上が期待できる。また、X線を応用した環境規制物質の選別除去によって、家電品への再利用が可能なRoHS (the Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) 適合化が達成できる。

## 1. ま え が き

三菱電機では、循環型社会の構築を目指して使用済み家電品の自己循環リサイクルを実現するための各種技術開発を進めてきた。その中で、手解体が困難な部材を破碎して得られる混合プラスチックフレークを、高度に選別回収して再生素材化する技術確立し、(株)グリーンサイクルシステムズ(GCS)で、年間約1万トンのフレーク処理を行い、当社の一部の製品に再生プラスチックとして適用している。リサイクルプラスチックの製品適用で、原料に含まれる不純物は材料の物性を低下させることから、回収プラスチックには高い純度が要求される。また、過去の家電品の中には有害性が疑われる特定臭素化合物がプラスチックの難燃剤として使用されていたものがあることから、回収プラスチックから臭素を含むものを除去する必要がある。臭素含有有無を、回収プロセスの中で瞬時に判定する必要がある。このような、回収プラスチックの品質確保で、分析技術をベースにした材料センシングを適用している。

## 2. 工業プロセスでの材料センシング

複数種の材料が流動する工業プロセスで、流動材料自身をセンシングする事例は多くない。ある種の真空プロセスで、排気に含まれる残留ガス成分のセンシングによるプロセスの開始可否判断や、石油精製の中で、一部の流動中間体を分流させることによる組成センシングの例はあるが、これらは製品全数検査ではなく、いわゆるサンプリング調査である。サンプリング調査では、個別材料分析と同じ原理による高精度センシングが適用される。

一方で、大量製品の全数を対象とした検査に対しては、個別材料分析の考え方に基づいた手法は適さず、二次元信号取得と信号強度の二値化による合否判定が行われる。例えば、食品や薬などへの異物含有の検査では、X線透視による検査が広く用いられている。

## 3. プラスチックリサイクルでの材料センシング

### 3.1 環境適合化のための臭素含有樹脂の検知除去

#### 3.1.1 X線透視による臭素含有有無の判定<sup>(1)</sup>

再生プラスチックを家電製品に適用するためには、RoHS指令に適合することが不可欠で、回収プラスチックに残留の可能性のある特定臭素系難燃剤を除去する必要がある。本来は、規制対象となる特定の物質を含むものだけ除去すればよいが、特定のものだけ選別することは非常に高度な分析技術を必要とすることから、大量選別には不向きである。そこで、臭素を含む樹脂を全て除去するという方針に基づき、臭素自身を検知するのではなく、臭素難燃剤を多く含むプラスチックフレークが他のフレークに比べてX線を吸収しやすいことに着目し、フレーク透視画の濃

淡から臭素含有有無を判断する方法によって、回収プラスチック中の残留臭素濃度300ppm未満を達成している。

臭素含有有無は、先に述べたとおり、X線透視画像の濃淡で判定を行っている。家電製品に用いられるプラスチックの大部分は、PP、PS、ABSの3種類であるが、これらはいずれもC(炭素)とH(水素)が主要構成元素で、X線に対してほとんど“透明”である。一方で臭素は、炭素や水素に比べると重く、X線の吸収が大きくなる。X線の透過率は、各元素に対して既知のX線吸収率から、計算で求めることができる。例えば、これら3種類のプラスチックの中で最も重いABS(C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N)の1mm厚板と5mm厚板、及び臭素系難燃剤の1つであるジプロモビフェニル(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>)の1mm厚板のX線透過率計算値を図1に示す。工業材料のX線透視に用いられるX線源は、一般的に、50kV以上の電圧で用いられることが多いが、低X線エネルギー領域で透過率の違いが大きいこと、またABSの厚みの違いよりもジプロモビフェニル中の臭素による吸収が非常に大きいことが分かる。ただ、実際のプラスチックに含まれる臭素系難燃剤の量は多くても数wt%であり、フレーク厚み及び臭素含有量とX線透過率との関係を正確に求めないと、非含有なのに厚いために除去されるといった事象によって、回収できる臭素非含有樹脂が少なくなるおそれが生じる。

#### 3.1.2 臭素含有樹脂選別除去装置<sup>(2)</sup>

現在、量産ラインで稼働中のX線利用臭素含有樹脂選別除去装置及び装置で得られているデータの例を図2に示す。検査対象のフレークは、フィーダから100m/minで移動するコンベヤに供給される。フレーク供給に対してコンベヤの移動が極めて速いことから、コンベヤ上でフレークは互いに重なることなく分散され、コンベヤ端部から空中に放出される。放出位置の直上と直下にX線源とX線ラインセンサをそれぞれ配置し、空中に放出されたフレークのX線透過強度を測定する。基準値を下回る透過強度のフレークは、センサの下流に設けたエアガンによって手前に設けた回収箱に撃ち落とし、残りのフレークは自然落下によって

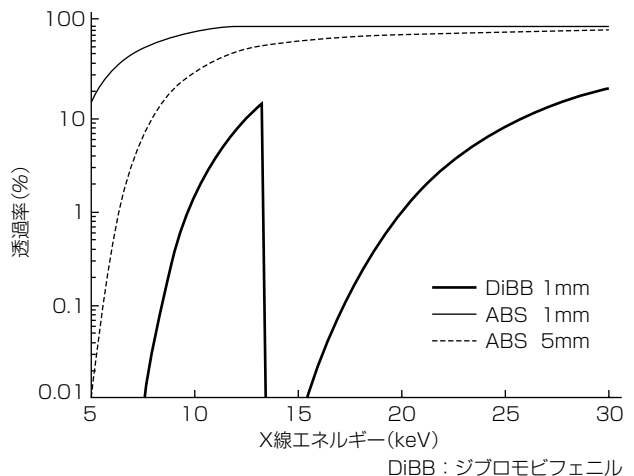


図1. ABS樹脂及び臭素系難燃剤のX線透過率

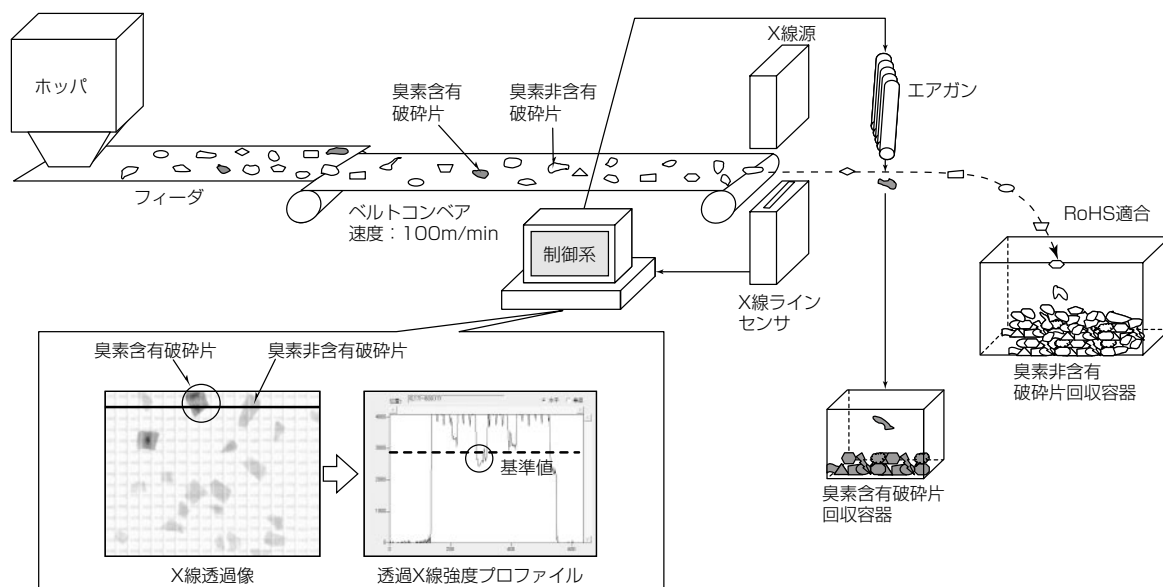


図2. X線透過像応用の臭素含有樹脂選別除去装置

下流側の回収箱に入る。コンベヤから放出されるフレークの初速度は約2m/sであり、空中での検査と分別をミリ秒単位で実施している。これによって、コンベヤの材質の制約を受けず、フレーク厚みと臭素含有量だけがX線透過率を決める要素となり、高精度の臭素含有樹脂の検知・除去が可能となった。その結果、720kg/hrの処理量で、回収フレーク中の臭素濃度が環境規制基準値である300ppmを十分に下回るものを90%以上の回収率で回収できている。

### 3.2 純度検査を自動化するための樹脂種識別技術

混合破碎プラスチックには、PP、PS及びABS樹脂以外にも多様な種類のプラスチックが含まれていることから、大量処理で異物の混入が“0”になることは不可能で、そのためにロット単位で抜き取り純度検査を実施している。これを自動で行える装置の開発に取り組んだ。

#### 3.2.1 識別プローブの選択

樹脂の種類を非接触・非破壊で識別するプローブとしては、近赤外光、中赤外光及びレーザーラマン分光が知られている。この内、近赤外光の反射を用いた樹脂識別技術は、既に白色樹脂に対し有効性が示されているが、有色樹脂は近赤外光を反射しないことから識別できない。家電からの混合破碎プラスチックには、有色樹脂が少なからず含まれるため、樹脂の色に左右されない識別が求められることから、近赤外光の適用は不可である。レーザーラマン分光は、1秒未満の短時間で樹脂種に特有の信号を検出することが可能であるが、レーザー光の散乱強度やレーザー照射によって試料から発生する蛍光の影響で、白色樹脂と有色樹脂を同一の条件で識別することは極めて困難であることが、実験検討で判明した<sup>(3)</sup>。これに対し中赤外分光は、信号強度、すなわち評価所要時間の点でレーザーラマン分光に劣るが、相対的に外乱を受けにくい条件で、全ての樹脂種の識別を行うことができる。そこで、連続して多数のフレークを非

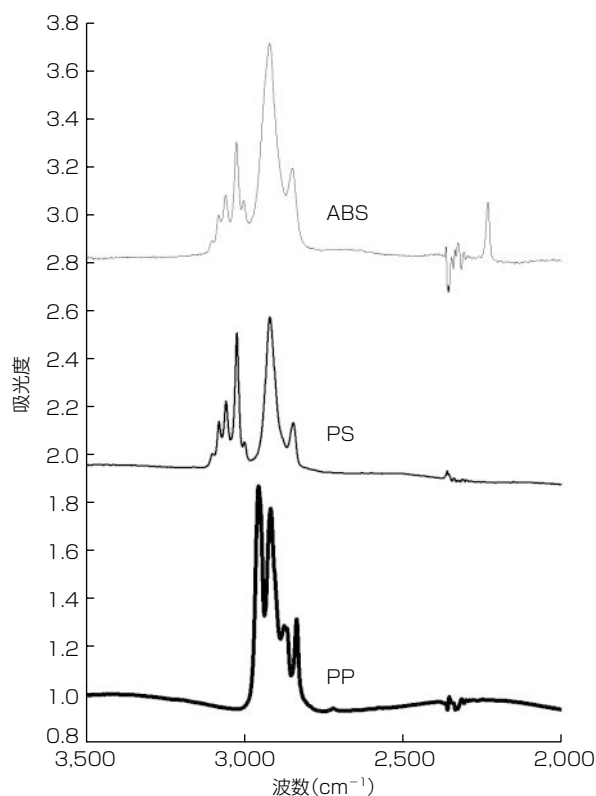


図3. PP, PS, ABSの赤外吸収スペクトル

接触で評価するのに最適な手法として、中赤外光の反射スペクトルを用いた樹脂識別を採用することにした。

#### 3.2.2 識別アルゴリズム

図3に、PP、PS及びABSの赤外(吸収)スペクトルを示す。グラフの横軸は波長の逆数である“波数(単位:  $\text{cm}^{-1}$ )”で、縦軸が吸光度である。先に述べたとおり、これらの材料はいずれもC(炭素)とH(水素)が主要構成元素で、例えばスペクトルの $3,000\text{cm}^{-1}$ 近くの領域には、3材料ともにC-H結合に起因した吸収が現れる。ただ、その形状はPPとPS及びABSの間に違いがあり、この領域のスペクトル

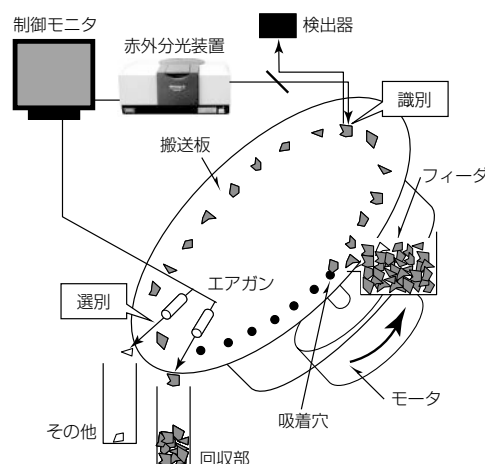


図4. 中赤外分光応用樹脂種識別装置

解析から、PPとPS及びABSの区別ができる。一方、PSとABSの間で、この領域のスペクトル形状は完全に相似であり両者の区別はできないが、ABSのスペクトルには $2,350\text{cm}^{-1}$ にPSのそれには見られない吸収があることが分かる。したがって、 $3,000\text{cm}^{-1}$ 近傍のスペクトル形状と $2,350\text{cm}^{-1}$ の吸収の有無から、未知のフレークがPP、PS又はABSかどうかを識別するというアルゴリズムを構築した。ABSと類似のAS(アクリロニトリル・スチレン)以外の不純物プラスチックは、このアルゴリズムで、主要3プラスチックと区別除去できることを確認した。

### 3.2.3 識別の高速・高精度化

赤外吸収(反射)スペクトルは、フーリエ変換型分光計(FTIR)で測定するのが最も高感度・短時間とされる。同分光計では、光源からの連続赤外光が干渉計を経ることで光路長差を持つ2つのビームに分けられて試料に照射され、その吸収又は反射を測定する。測定中に干渉計の可動鏡が移動し、1回の往復で所定の波長領域をカバーする干渉光の集まりが測定され、その信号をフーリエ変換することによって波長と吸収(反射)強度の関係を示すスペクトルが得られる。短時間で測定を行うためには、可動鏡の移動をできるだけ早くかつできるだけ短距離にした方が有利であるが、移動速さには限界があり、また移動する絶対距離が短くなると波長分解能が下がる。通常の方法分析では、感度とともに高い波長分解能を要求するが、主要3プラスチックの高速識別に特化するため、 $3,000\text{cm}^{-1}$ 近傍のスペクトル形状解析の精度が低下しない分解能を見極めて可動鏡の移動範囲を制限し、1フレークあたり1秒未満での高速・高精度識別を実現した。

### 3.2.4 樹脂種識別装置

図4に、(株)島津製作所と共同開発した樹脂種識別装置を示す。穴を設けた円盤状の搬送板を傾斜させることによって、自重を利用してプラスチックフレークを1個ずつ穴に吸着させ、識別位置に自動搬送する。中赤外分光測定は、FTIR装置本体からのダブルビームが識別位置に集光・照射され、試料表面で反射した光を検出することによって行われ、先に述

べたアルゴリズムに基づいて識別位置を通過したフレークの樹脂種が識別される。識別されたプラスチックフレークは、円盤下方位置でエアガンで自動選別することで、分別回収される。この流れによって、PP、PS、ABSの主要3プラスチックを、99%以上の精度で識別・分別することが可能になった。GCSで回収された製品の数ロットの純度検査に試用し、現行の化学分析で得られたPP、PS及びABS樹脂の検査結果と良い一致を示し、自動純度検査としての有用性を実証した。

## 4. むすび

X線選別は、既にGCSラインで日々の臭素含有樹脂除去に適用中で、GCS製品の環境適合を実現している。中赤外分光を適用した樹脂識別技術は、これまでに純度検査に適用可能であることを示したが、大量選別前の混合樹脂フレークの組成比把握にも応用先を広げる開発を進めている。大量選別工程の中の静電選別では、混合フレークの組成比の違いによって帯電の状態が異なり、その結果として選別のされ方が変わることが分かっている。静電選別投入前に投入フレークの大まかな組成比が分かれば、帯電や選別の設定条件変更が可能になり、回収率の更なる向上が期待される。

これらの開発は、平成21年度経産省委託事業“プラスチック高度素材別分析技術開発”，及び平成23年度産業技術実用化開発事業費補助金“プラスチックの高度素材識別技術及びリサイクル素材化技術”による成果であり、光識別技術開発は(株)島津製作所と共同で実施した。

## 参考文献

- (1) 真下麻理子, ほか: リサイクルプラスチックのRoHS適合化技術, 三菱電機技報, **83**, No.8, 473~476 (2009)
- (2) 山田 朗, ほか: 次世代家電リサイクル技術, 三菱電機技報, **85**, No.12, 692~695 (2011)
- (3) 三菱電機(株): 平成21年度経済産業省産業技術研究開発事業委託費(プラスチック高度素材別分析技術開発)事業報告書 (2011)